INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ional Application No PCT/EP2004/052348

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G18/22 C09D5/04

CO8L75/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

Category °	Cliation of do current, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
A	DE 199 24 170 A (BASF COATINGS) 30 November 2000 (2000-11-30) cited in the application column 1, line 62 - column 7, line 24; claims 1-7	1,22-26	
A	DE 100 42 152 A (BASF COATINGS) 28 March 2002 (2002-03-28) cited in the application paragraph '0007! - paragraph '0067!; claims 1-3,16-21; example 1	1,18-26	
A	EP 0 376 674 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 4 July 1990 (1990-07-04) page 2, line 41 - page 4, line 29; claims 1,5	1-7	

Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents: 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier document but published on or after the international filing date 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to esta blish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention. "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone. "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 2 February 2005	Date of mailing of the International search report $10/03/2005$
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 228O HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No PCT/EP2004/052348

		
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Category °	Citation of document, with Indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2003/170395 A1 (HIGHCOCK ET AL) 11 September 2003 (2003-09-11) paragraph '0047! - paragraph '0061!; claims 8,9	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

nformation on patent family members

intermination No
PCT/EP2004/052348

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 19924170	A	30-11-2000	DE BR DE WO EP JP US	19924170 A1 0010951 A 50008011 D1 0071625 A1 1189998 A1 2003500511 T 6649706 B1	30-11-2000 26-03-2002 04-11-2004 30-11-2000 27-03-2002 07-01-2003 18-11-2003
DE 10042152	A	28-03-2002	DE AU BR WO EP JP US	10042152 A1 1495602 A 0113503 A 0218468 A1 1311575 A1 2004507595 T 2003180539 A1	28-03-2002 13-03-2002 08-07-2003 07-03-2002 21-05-2003 11-03-2004 25-09-2003
EP 0376674	A	04-07-1990	CA CN DE DE DE EP JP KR US	2006725 A1 1048225 A ,C 68921866 D1 68921866 T2 0376674 A1 2258877 A 9303016 B1 5059671 A	28-06-1990 02-01-1991 27-04-1995 27-07-1995 04-07-1990 19-10-1990 16-04-1993 22-10-1991
US 2003170395	A1	11-09-2003	CA	2417558 A1	29-07-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

tionales Aktenzeichen PCT/EP2004/052348

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08G18/22 C09D5/04. C08L75/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) $IPK \ 7 \ C086 \ C09D \ C08L$

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
А	DE 199 24 170 A (BASF COATINGS) 30. November 2000 (2000-11-30) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 62 - Spalte 7, Zeile 24; Ansprüche 1-7	1,22-26
A	DE 100 42 152 A (BASF COATINGS) 28. Mārz 2002 (2002-03-28) 1n der Anmeldung erwähnt Absatz '0007! - Absatz '0067!; Ansprüche 1-3,16-21; Beispiel 1	1,18-26
A	EP 0 376 674 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 4. Juli 1990 (1990-07-04) Seite 2, Zeile 41 - Seite 4, Zeile 29; Ansprüche 1,5	1-7
		<u> </u>

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Slehe Anhang Patentiamilie
Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: A' Veröffentlichung, die den aligemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erschelnen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht P' Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	kann nicht als auf erfinderischer Täligkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorfe in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Factunann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamtille ist
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
2. Februar 2005	10/03/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	Bevollmächtigter Bedlensteter
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bourgonje, A



Internationales Aktenzeichen
PC1/EP2004/052348

	ing) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2003/170395 A1 (HIGHCOCK ET AL) 11. September 2003 (2003-09-11) Absatz '0047! - Absatz '0061!; Ansprüche 8,9	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentiamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PC17EP2004/052348

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19924170	Α.	30-11-2000	DE	19924170 A1	30-11-2000
			BR	0010951 A	26-03-2002
			DE	50008011 D1	04-11-2004
			WO	0071625 A1	30-11-2000
			EP	1189998 A1	27-03-2002
			JP	2003500511 T	07-01-2003
			US	6649706 B1	18-11-2003
DE 10042152	Α	28-03-2002	DE	10042152 A1	28-03-2002
			ΑU	1495602 A	13-03-2002
			BR	0113503 A	08-07-2003
			WO	0218468 A1	07-03-2002
			EΡ	1311575 A1	21-05-2003
			JP	2004507595 T	11-03-2004
			US	2003180539 A1	25-09-2003
EP 0376674	A	04-07-1990	CA	2006725 A1	28-06-1990
			CN	1048225 A ,C	02-01-1991
			DE	68921866 D1	27-04-1995
			DE	68921866 T2	27-07-1995
			EP	0376674 A1	04-07-1990
			JP	2258877 A	19-10-1990
			KR	9303016 B1	16-04-1993
			US	5059671 A	22-10-1991
US 2003170395	A1	11-09-2003	CA	2417558 A1	29-07-2003

Flüssige Rheologiehilfsmittel, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, flüssige Rheologiehilfsmittel. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von flüssigen Rheologiehilfsmitteln. Nicht zuletzt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen, flüssigen Rheologiehilfsmittel und der nach dem neuen Verfahren hergestellten flüssigen Rheologiehilfsmittel, insbesondere für die Herstellung von Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen.

5

15

20

25

30

35

Beschichtungsstoffe müssen nach ihrer Applikation eine sehr gute Standsicherheit aufweisen, damit sie die Herstellung vergleichsweise dicker Lackschichten und Lackierungen ermöglichen, ohne dass es hierbei zu der äußerst störenden Läuferbildung insbesondere an senkrecht stehenden Substraten kommt.

»Läuferbildung« ist die Bezeichnung für das Absacken von aufgetragenen Beschichtungsstoffen an vertikalen oder geneigten Flächen, wodurch sich ein unschönes Erscheinungsbild der resultierenden Beschichtungen ergibt. Tritt dieses Ablaufphänomen in größeren Bereich auf, wird es auch als »Gardinenbildung« bezeichnet. Im Allgemeinen unterscheidet man zwischen Läufern an Kanten, Ecken und Löchern (Initiatorpunkte) und dem großflächigen Absacken von Beschichtungen auf Flächen, was auch als »Schieben« bezeichnet wird. Die Bildung von Läufern kann ihre Ursachen in einer falschen Zusammensetzung oder in einer falschen Applikation des Beschichtungsstoffs haben. Als »Läufergrenze« wird im Allgemeinen die Trockenfilmdicke des applizierten Beschichtungsstoffs in um angegeben, oberhalb derer nach Spritzapplikation an einem senkrecht stehenden, mit Löchem versehenen Blech die ersten Läufer auftreten (vgl. hierzu auch Römpp-Online 2002, »Läuferbildung«, »Läufergrenze« und »Gardinenbildung«). Im Allgemeinen wird die Trockenfilmdicke oder Trockenschichtdicke des applizierten Beschichtungsstoffs, ab der an vertikalen oder geneigten Flächen die geschilderten Ablaufphänomene auftreten, als »Stabilitätsgrenze« bezeichnet.

In der Praxis stellen diese Ablaufphänomene ein schwerwiegendes Problem dar, da sie bei der industriellen Beschichtung komplex geformter dreidimensionaler Substrate, insbesondere bei der Automobilserienlackierung, die Prozesssicherheit erniedrigen und die Ausschussrate erhöhen. So besteht bei der Lackierung von Automobilkarosserien die Gefahr, dass bei der elektrostatischen Spritzapplikation (ESTA) an scharfen Kanten der Karosserien zu dicke Schichten aufgebaut werden. Wenn deren Dicke die

5

10

15

20

30

35

2

Stabilitätsgrenze des betreffenden Beschichtungsstoffs überschreitet, kommt es bei der weiteren Verarbeitung, insbesondere bei der Trocknung und der thermischen Härtung zu den störenden Ablaufphänomenen. Andererseits darf die Viskosität der Beschichtungsstoffe nicht so hoch sein, dass bei der Applikation Probleme auftreten und kein guter Verlauf der applizierten Lackschichten mehr möglich ist.

Diese Probleme treten verstärkt bei Beschichtungsstoffen, insbesondere Klarlacken, mit hohem Festkörpergehalt auf, die von der Fachwelt auch als »High Solid Klarlacke« bezeichnet werden. Die Verwendung von Beschichtungsstoffen mit hohem Festkörpergehalt, insbesondere von High Solid Klarlacken, ist indes aus ökologischen Gründen vorteilhaft, weil sie bei der Applikation und der Härtung weniger leicht flüchtige organische Materialien emittieren. Gleichzeitig müssen auch diese Beschichtungsstoffe Lackierungen, insbesondere Klarlackierungen, liefern, die hinsichtlich des Glanzes, der Transparenz und Klarheit, der Kratzfestigkeit, der Witterungsbeständigkeit und der Vergilbungsbeständigkeit allen Ansprüchen des Marktes genügen.

Dieses problematische Verhalten dieser Beschichtungsstoffe, insbesondere der High Solid Klarlacke, wird dadurch hervorgerufen, dass sie trotz eines niedrigen Lösemittelgehaltes niedrigviskos sein müssen, um durch die Spritzapplikation leicht applizierbar zu sein. Das bedeutet aber, dass im Gegensatz zu Beschichtungsstoffen mit höheren Lösemittelgehalten nur noch ein geringer Anstieg der Viskosität durch Verdampfen bei der Spritzapplikation eintreten kann. Dies macht eine Ausrüstung mit Rheologiehilfsmitteln grundsätzlich erforderlich.

25 Vergleichbare Probleme treten auch bei Klebstoffen und Dichtungsmassen, insbesondere solchen, die einen hohen Festkörpergehalt haben, auf.

Rheologiehilfsmittel zur Einstellung eines strukturviskosen Verhaltens (vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Strukturviskosität«, Seite 546) enthaltende und sie strukturviskose Beschichtungsstoffe sind seit langem bekannt. Insbesondere kann das rheologische Verhalten von Beschichtungsstoffen kann mit Hilfe von kristalline Harnstoffderivaten enthaltenden, flüssigen Rheologiehilfsmittel positiv beeinflußt werden. Diese Rheologiehilfsmittel, die häufig auch als Thixotropierungsmittel bezeichnet werden, werden bekanntermaßen aus Polyisocyanaten und Aminen in der Gegenwart von Zusatzstoffen in situ hergestellt. Belspielhaft wird hierzu auf die deutschen Auslegeschriften und Patentanmeldungen und das deutsche Patent DE 23 60 019 B 2,

5

10

15

20

25

DE 23 59 9123 B 1, DE 23 59 129 B 1, DE 198 11 47 1 A 1, DE 27 51 761 C 2, DE 199 24 170 A 1, DE 199 24 172 A 1, DE 199 24 171 A 1, DE 100 42 152 A 1, DE 101 26 647 A 1 oder DE 101 26 648 A 1, das europäische Patent EP 0 192 304 B 1 oder die Internationalen Patentanmeldungen WO 94/22968 A 1 und WO 00/37520 A 1 verwiesen.

Diese bekannten, flüssigen Rheologiehilfsmittel enthalten aber die kristalline Harnstoffderivate lediglich in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf ein Rheologiehilfsmittel. Dies bedeutet aber, dass eine vergleichsweise großen Menge an flüssigem Rheologiehilfsmittel in die Beschichtungsstoffe, insbesondere in die High Solid Klarlacke, eingebracht werden muss, darnit ein Gehalt an kristallinen Harnstoffderivaten erreicht wird, der für die positive Beeinflussung des rheologischen Verhaltens ausreichend ist. Durch die vergleichsweise große Menge an flüssigem Rheologiehilfsmittel wird aber der Festkörpergehalt der Beschichtungsstoffe in unerwünschter Weise erniedrigt.

Man hat versucht, diesem Problem dadurch zu begegnen, dass man den Gehalt der bekannten, flüssigen Rheologiehilfsmittel an kristallinen Harnstoffderivaten weiter erhöht. Dies führt aber in den allermeisten Fällen dazu, dass die betreffenden flüssigen Rheologiehilfsmittel kaum noch fließfähig und daher nur noch schlecht oder gar nicht mehr verarbeitbar sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue, flüssige Rheologiehilfsmittel bereitzustellen, die mindestens ein Harnstoffderivat und mindestens einen Zusatzstoff enthalten und die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern die auch bei einem Gehalt an Harnstoffderivaten von mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf das neue, flüssigen Rheologiehilfsmittel, in einfacher Weise herstellbar, fließfähig und leicht verarbeitbar sind.

- Mit Hilfe der neuen, flüssigen Rheologiehilfsmittel sollen sich größere Mengen an Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen, insbesondere an High Solid Klarlacken, ausrüsten lassen als mit der gleichen Menge an üblichen und bekannten, flüssigen Rheologiehilfsmitteln.
- 35 Die mit den neuen, flüssigen Rheologiehilfsmitteln ausgerüsteten, neuen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen, insbesondere die neuen High Solid Klarlacke, sollen eine besonders hohe Lagerstabilität haben. Ihre Standsicherheit

4

soll besonders hoch sein, damit sie problemlos in hohen Schichtdicken appliziert werden können, ohne dass es zu einer Läuferbildung kommt.

Die neuen Beschichtungsstoffe sollen Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen mit hervorragenden anwendungstechnischen Eigenschaften liefern. Insbesondere sollen die neuen High Solid Klarlacke Klarlackierungen mit besonders hohen Schichtdicken liefern, die einen hervorragenden Verlauf haben, frei von Oberflächenstörungen, wie Stippen, Läufer, Nadelstiche, Orangenhaut, Spannungsrisse (Mudcracking) oder Krater sinds und einen hervorragenden optischen Gesamteindruck (Appearance), eine hohe Kratzfestigkeit, eine hohe Witterungsstabiltät und eine hohe Schwitzwasserbeständigkeit aufweisen.

Dem gemäß wurden die neuen, flüssigen Rheologiehilfsmittel gefunden, die

- 15 (A) mindestens ein Harnstoffderivat, herstellbar, indem man
 - (a1) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer Isocyanatgruppe mit
- (a2) mindestens einem Reaktionspartner, ausgewählt aus der Gruppe,
 bestehend aus primären und sekundären Monoaminen und Polyaminen
 sowie Wasser, in der Gegenwart
 - (a3) mindestens einer organischen Bismutverbindung als Katalysator umsetzt; und

(B) mindestens einen Zusatzstoff

5

10

25

30

35

enthalten und die im Folgenden als »erfindungsgemäße Rheologiehilfsmittel« bezeichnet werden.

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung von flüssigen Rheologiehilfsmitteln, enthaltend mindestens ein Harnstoffderivat (A) und mindestens einen Zusatzstoff (B), gefunden, bei dem man das Harnstoffderivat (A) durch die Umsetzung mindestens einer Verbindung (a1) mit mindestens einer Isocyanatgruppe mit mindestens einem Reaktionspartner (a2), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus primären und sekundären Monoaminen und Polyaminen sowie Wasser; in der Gegenwart mindestens einer organischen Bismutverbindung (a3) als Katalysator in

PAT 01153 PCT

5

15

20

25

30

5

mindestens einem flüssigen Zusatzstoff (B) herstellt und das im Folgenden als »erfindungsgemäßes Verfahren« bezeichnet wird.

Nicht zuletzt wurde die neue Verwendung der erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel und der mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten, flüssigen Rheologiehilfsmittel zur Herstellung von neuen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen gefunden, die im Folgenden als »erfindungsgemäße Verwendung« bezeichnet wird.

10 Weitere Erfindungsgegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegen den Erfindung zugrunde lag mit Hilfe der erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel, des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Verwendung gelöst werden konnte.

Insbesondere war es überraschend, dass die erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel auch bei einem Gehalt an Harnstoffderivaten von mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf ein erfindungsgemäßes Rheologiehilfsmittel, in einfacher Weise herstellbar, fließfähig und leicht verarbeitbar waren.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel Iießen sich größere Mengen an Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen, insbesondere an High Solid Klarlacken, ausrüsten als mit der gleichen Menge an üblichen und bekannten, flüssigen Rheologiehilfsmitteln.

Die mit den erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmitteln ausgerüsteten, erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen, insbesondere die erfindungsgemäßen High Solid Klarlacke, wiesen eine besonders hohe Lagerstabilität auf. Ihre Standsicherheit war besonders hoch, sodass sie problemlos in hohen Schichtdicken appliziert werden konnten, ohne dass es zu einer Läuferbildung kam.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen lieferten erfindungsgemäße Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen mit hervorragenden anwendungstechnischen Eigenschaften. Insbesondere lieferten die neuen High Solid Klarlacke Klarlackierungen mit besonders hohen Schichtdicken, die

einen hervorragenden Verlauf hatten, frei von Oberflächenstörungen, wie Läufer, Nadelstiche, Orangenhaut, Spannungsrisse (Mudcracking) oder Krater waren und einen hervorragenden optischen Gesamteindruck (Appearance), eine hohe Kratzfestigkeit, eine hohe Witterungsstabiltät und eine hohe Schwitzwasserbeständigkeit aufwiesen.

Die erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel enthalten mindestens ein, insbesondere ein, Harnstoffderivat (A). Vorzugsweise ist das Harnstoffderivat (A) fest. Dabei kann es amorph, teilkristallin bzw. teilamorph oder kristallin sein. Bevorzugt ist es kristallin. Besonders bevorzugt ist das kristalline Harnstoffderivat (A) nadelförmig. Ganz besonders bevorzugt ist das kristalline Harnstoffderivat (A) nadelförmig und zum Teil oder insgesamt helixartig verdrillt. Insbesondere haben die Harnstoffderivat-Kristalle (A) eine Teilchengröße von 0,1 bis 6 μm. Speziell sind 80% der Harnstoffderivat-Kristalle (A) < 2 μm.

15

10

5

Die Harnstoffderivate sind herstellbar, indem man

(a1) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer Isocyanatgruppe und vorzugsweise mindestens zwei, insbesondere zwei, Isocyanatgruppen mit

20

- (a2) mindestens einem Reaktionspartner, ausgewählt aus der Gruppe,
- bestehend aus primären und sekundären Monoaminen, vorzugsweise primären Monoaminen; primären und sekundären Polyaminen, vorzugsweise primären Diaminen; sowie Wasser;
 - insbesondere bestehend aus primären Monoaminen und primären Diaminen;

30

25

umsetzt.

Beispiele geeigneter Verbindungen (a1) sind aus den deutschen Patentanmeldungen

DE 100 42 152 A 1, Seite 4, Abs. [0037], bis Seite 6, Abs. [0063], und

35

DE 101 26 647 A 1, Seite 3, Abs. [0025], bis Seite 6, Abs. [0053],

PCT/EP2004/052348

7

bekannt.

Beispiele geeigneter Reaktionspartner (a2) sind ebenfalls aus den deutschen Patentanmeldungen

5

- DE 100 42 152 A 1, Seite 4, Absätze [0034] bis [0036], und
- DE 101 26 647 A 1, Seite 2, Absätze [0021] bis [0024],

10 bekannt.

Vorzugsweise werden die Verbindungen (a1) und (a2) in solchen Mengen miteinander umgesetzt, dass das Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu Aminogruppen bei 2:1 bis 1:2, bevorzugt 1,6:1 bis 1:1,6 und insbesondere 1,2:1 bis 1:1,2 liegt.

15

Wenn Polyamine und Monoamine (a2) zugleich verwendet werden, liegt das Äquivalentverhältnis von Aminogruppen in den Polyaminen (a2) zu den Aminogruppen in den Monoaminen (a2) vorzugsweise bei 4:1 bls 1:2, bevorzugt 2:1 bis 1:1 und insbesondere 1,2:1 bis 1:1.

20

Erfindungsgemäß werden die Verbindungen (a1) und (a2) in der Gegenwart mindestens einer, insbesondere einer, organischen Bismutverbindung (a3) als Katalysator umgesetzt.

В

25

Grundsätzlich kommen als Katalysatoren alle organischen Bismutverbindungen (a3) in Betracht, die durch die Verbindungen (a1) und (a2) oder durch die Zusatzstoffe (B) nicht zersetzt werden oder deren Zersetzung nicht katalysieren. Vorzugsweise werden Bismutverbindungen (a3) verwendet, die in dem nachstehend beschriebenen Reaktionsmedium für die Umsetzung der Verbindungen (a1) und (a2) löslich sind.

30

Bevorzugt werden die organischen Bismutverbindungen (a3) aus der Gruppe, bestehend aus Bismutsalzen organischer Carbonsäuren und Komplexen des Bismuts mit Chelatbildnern, ausgewählt.

b

35

Bevorzugte organische Carbonsäuren sind aliphatische Carbonsäuren, besonders bevorzugt aliphatische Monocarbonsäuren, ganz besonders bevorzugt Monocarbonsäuren, die langkettige Alkylgruppen, vorzugsweise langkettige

8

Alkylgruppen mit 6 bis 16, insbesondere 7 bis 10, Kohl enstoffatomen, enthalten.

Insbesondere werden die Monocarbonsäuren aus der Gruppe, bestehend aus Octancarbonsäure, 2-Ethylhexancarbonsäure und Neodecancarbonsäure, ausgewählt.

5

10

15

Als Chelatbildner kommen grundsätzlich alle organischen Verbindungen, insbesondere nichtaromatischen Verbindungen, in Betracht, die Che latliganden zu bilden vermögen. Hierbei handelt es sich um organische Verbindlungen mit mindestens zwei, insbesondere zwei, funktionellen Gruppen, die an Metallatome oder -ionen koordinieren können. Üblicherweise handelt es sich bei diesen funktionellen Gruppen um Elektronendonatoren, welche Elektronen an Metallatome oder -ionen als Elektronenakzeptoren abgeben. Bevorzugt handelt es sich bei dem funktionellen Gruppen um Carbonylgruppen. Ergänzend wird auf Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1989, Band 1, Seite 634, verwiesen. Besonders bevorzugt sind die Chelatbildner 1,3-Diketone. Insbesondere werden die 1,3-Diketone aus der Acetessigsäureethylester, Gruppe, bestehend aus Acetylaceton, insbesondere aus Tetramethylheptandion und Hexafluorpentandion, Tetramethylheptandion und Hexafluorpentandion, ausgewählt.

20 Beispiele besonders vorteilhafter organischer Bismutverbindungen (a3) sind demnach die Bismutsalze der Octancarbonsäure, 2-Ethylhexancarbonsäure und Neodecancarbonsäure sowie die Chelatkomplexe von Bismut mit Tetramethylheptandion und Hexafluorpentandion.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel an den Hamstoffderivaten (A) kann breit variieren. Es ist ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel, dass sie die Harnstoffderivate (A), bezogen auf ein erfindungsgemäßes Rheologiehilfsmittel, in einer Menge von mehr als 10 Gew.-%, insbesondere mehr als 10 bis 20 Gew.-%, enthalten können.

30

35

Die erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel enthalten des Weiteren mindestens einen Zusatzstoff (B) und insbesondere mindestens zwei Zusatzstoffe (B). Der Zusatzstoff (B) oder mindestens einer der Zusatzstoffe (B) wird so ausgewählt, dass die erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel flüssig sind. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel Dispersionen, insbesondere Suspensionen, der Harnstoffderivate (A) in dem Zusatzstoff (B) oder mindestens einem der Zusatzstoffe (B). Vorzugsweise wird der Zusatzstoff (B) oder mindestens einer der

PCT/EP2004/052348

9

Zusatzstoffe (B) so ausgewählt, dass sie auch als das flüssige Reaktionsmedium für die Umsetzung der Verbindungen (a1) und (a3) in der Gegenwart der organischen Bismutverbindungen (a3) dienen können.

5 Insbesondere wird der Zusatzstoff (B) aus der Gruppe, bestehend aus Pigmenten, physikalisch, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren, oligomeren und polymeren Bindemitteln, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Vernetzungsmitteln, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren Reaktiverdünnern, organischen Lösemitteln, UV-Absorbern, Lichtschutzmitteln, 10 Radikalfängern, Entlüftungsmitteln, Slipadditiven, Polymerisationsinhibitoren, Entschäumern, Emulgatoren, Netz- und Dipergiermitteln, Haftvermittlern, Verlaufmitteln, filmbildenden Hilfsmitteln, Flammschutzmitteln, Sikkativen, Trockungsmitteln, Hautverhinderungsmitteln, Korrosionsinhibitoren, Wachsen und Mattierungsmitteln; ausgewählt, wobei die Auswahl derart erfolgt, dass flüssige Reaktionsmedien und die 15 erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel resultieren.

Beispiele geeigneter Zusatzstoffe (B) sind aus den deutschen Patentanmeldungen

- DE 100 42 152 A 1, Seite 3, Absätze [0019] bis [0030], Seite 6, Absätze [0064] bis [0066), und Seite 7, Abs. [0071], bis Seite 11, Abs. [0093], und
 - DE 101 26 647 A 1, Seite 6, Absätze [0055] bis [0062] und [0065],

bekannt.

25

30

35

Die Herstellung der Harnstoffderivate (A) erfolgt vorzugsweise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch die Umsetzung mindestens einer Verbindung (a1) mit mindestens einem Reaktionspartner (a2) in der Gegenwart mindestens einer organischen Bismutverbindung (a3) als Katalysator in mindestens einem flüssigen Zusatzstoff (B) als Reaktionsmedium. Vorzugsweise wird der Zusatzstoff (B) oder werden die Zusatzstoffe (B) so ausgewählt, dass bei der Umsetzung direkt die erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel resultieren. Bevorzugte Reaktionsmedien enthalten als Zusatzstoffe (B) insbesondere organische Lösemittel und/oder flüssige, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare Reaktiverdünner und/oder Vernetzungsmittel sowie gegebenenfalls physikalisch, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare, oligomere und polymere Bindemittel und/oder Entschäumer, Emulgatoren und/oder Netz- und/oder Dipergiermittel, oder sie bestehen

PCT/EP2004/052348

hieraus. Vorzugsweise werden sie in solchen Mengen an gewandt, dass der vorstehend beschriebene Gehalt an Harnstoffderivaten (A) in den erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmitteln resultiert.

- Das Gewichtsverhältnis von Verbindungen (a1) und (a2) zu organischen Bismutverbindungen (a3) kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sehr breit variieren. Vorzugsweise werden die organischen Bismutverbindungen (a3) in einer Menge eingesetzt, die katalytisch wirkt, indes keine nachteiligen Änderungen in den resultierenden erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittelm hervorruft. Bevorzugt werden die organischen Bismutverbindungen (a3) in einer Menge eingesetzt, dass das Molverhältnis von Isocyanatgruppen (NCO) in den Verbindungen (a1) zu Bismut (Bi) 300:1 bis 20:1, besonders bevorzugt 260:1 bis 25:1 und insbesondere 255:1 bis 30:1 beträgt.
- Methodisch gesehen bietet das erfindungsgemäße Verfahren keine Besonderheiten, sondern kann wie in den deutschen Patentanmeldungen
 - DE 100 42 152 A 1, Seite 3, Abs. [0068], und
- 20 DE 101 26 647 A 1, Seite 6, Absätze [0067] bis [0068].

beschrieben, durchgeführt werden.

30

35

Die erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel weisen ein besonders ausgeprägtes 25 strukturviskoses Verhalten auf.

Die erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel sind außer ordentlich breit anwendbar und insbesondere hervorragend zur Herstellung von Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen geeignet. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen können physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung und thermisch und mit aktinischer Strahlung (Dual-Cure) härtbar sein.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen können außer dem erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel beispielsweise die in den deutschen Patentanmeldungen DE 199 24 171 A 1, Seite 5, Zeile 47, bis Seite 9, Zeile 32, im Detail beschriebenen Bestandteile enthalten. Die Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen können durch das in der deutschen Patentanmeldung

PCT/EP2004/052348 WO 2005/033166

11

auf Seite 9, Zeilen 33 bis 54, beschriebene Verfahren hergestellt werden. Beispiele geeigneter Substrate und Beschichtungsverfahren werden ebenfalls in der deutschen Patentanmeldung auf Seite 9, Zeile 55, bis Seite 10, Zeile 23, beschrieben. Beispiele geeigneter Verfahren für die thermische Härtung und die Härtung mit aktinischer Strahlung sind beispielsweise aus der internationalen Patentanmeldung WO 98/40170, Seite 17, Zeile 18, bis Seite 19, Zeile 20, bekannt. Ergänzend wird auf die deutsche Patentanmeldung DE 100 42 152 A 1, Seite 6, Abs. [0067], bis Seite 12, Abs. [0112], verwiesen.

10 Die erfindungsgemäßen strukturviskosen Beschichtungsstoffe werden vorzugsweise als Klarlacke, insbesondere als High Solid Klarlacke, und/oder als farb- und/oder effektgebende Beschichtungsstoffe für die Herstellung von Klarlackierungen sowie einund mehrschichtiger, farb- und/oder effektgebender, elektrisch leitfähiger, magnetisch

abschirmender und/oder fluoreszierender Beschichtungen verwendet.

Die Stabilität der erfindungsgemäßen strukturviskosen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen unter statischen und dynamischen Bedingungen, insbesondere die Ringleitungsstabilität, sowie das Ablaufverhalten bei der Applikation und der Härtung sind hervorragend.

20

25

30

35

15

5

Demnach sind die erfindungsgemäßen strukturviskosen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen hervorragend für die Beschichtung, das Verkleben und das Abdichten von Karosserien von Fortbewegungsmitteln und Teilen hiervon, Bauwerken und Teilen hiervon, Türen, Fenstern, Möbeln, industriellen Kleinteilen, mechanischen, optischen und elektronischen Bauteilen, Coils, Container, Emballagen, Glashohlkörpern und Gegenständen des täglichen Bedarfs hervorragend geeignet.

Die aus den erfindungsgemäßen strukturviskosen Beschichtungsstoffen hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungen sind hart, kratzfest, witterungsstabil, chemikalienstabil und vor allem von einer außerordentlich hohen Brillanz.

Die aus den erfindungsgemäßen strukturviskosen Klebstoffen hergestellten Klebschichten verbinden auf Dauer die unterschiedlichsten hiermit verklebten Substrate. Es tritt auch unter klimatisch extremen Bedingungen und/oder stark schwankenden Temperaturen kein Verlust der Klebkraft ein.

12

Die aus den erfindungsgemäßen strukturviskosen Dichtungsmassen hergestellten Dichtungen dichten auf Dauer die hiermit abgedichteten Substrate auch in der Gegenwart stark aggressiver Chemikalien ab.

5 Somit sind die mit den erfindungsgemäßen Beschichtungen beschichteten, mit den erfindungsgemäßen Klebschichten verklebten und/oder mit den erfindungsgemäßen Dichtungen abgedichteten Substrate von einer außerordentlich langen Lebensdauer und einem besonders hohen Gebrauchswert, was sie bei der Herstellung und Anwendung besonders wirtschaftlich macht.

10

20

25

30

Beispiele

Herstellbeispiel 1

15 Die Herstellung der Lösung eines thermisch härtbaren Methacrylatcopolymerisats

In einem geeigneten Reaktor, ausgestattet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern für die Monomermischung und die Initiatorlösung, Stickstoffeinleitungsrohr, Thermometer und 813 Gewichtsteile einer Fraktion aromatischer Rückflusskühler. wurden Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158 - 172°C eingewogen. Das Lösemittel wurde auf 140 °C aufgeheizt. Nach Erreichen von 140 °C wurden eine Monomermischung aus 483 Gewichtsteilen n-Butylmethacrylat, 663 Gewichtsteilen Styrol, 337 Gewichtsteilen Hydroxyethylmethacrylat und 31 Gewichtsteilen Methacrylsäure innerhalb von 4 Stunden, und eine Initiatorlösung von 122 Gewichtsteilen t-Butylperethylhexanoat in 46 Gewichtsteilen des beschriebenen aromatischen Lösemittels innerhalb von 4,5 Stunden gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Mit der Dosierung der Monomermischung und der Initiatoranlösung wurde gleichzeitig begonnen. Nach Beendigung der Initiatordosierung wurde die Reaktionsmischung zwei weitere Stunden auf 140 °C gehalten und danach abgekühlt. Die resultierende Polymerlösung hatte einen Feststoffgehalt von 65 Gew.-%, bestimmt in einem Umluftofen (1 h bei 130 °C). Sie wurde mit einer Mischung aus Methoxypropylacetat, Butylglykolacetat und Butylacetat auf einen Feststoffgehalt von 53 Gew.-% verdünnt. Die Lösung des Methacrylatcopolymerisats wurde als organisches Medium zur Herstellung des Rheologiehilfsmittels verwendet.

13

Die Herstellung eines Rheologiehilfsmittels

In einem geeigneten Rührbehälter wurden 69,85 Gewichtsteile der Lösung des Methacrylatcopolymerisats des Herstellbeispiel 1,8,03 Gewichtsteilen Benzylamin und 1,0 Gewichtsteile Bismutoctoat vorgelegt und mit einem Dissolver vermischt, sodass die Mischung 1 resultierte. In einem anderen Behälter wurden 6,29 Gewichtsteile Hexamethylendiisocyanat mit 14,83 Gewichtsteilen Butylacetat vermischt. Die resultierende Mischung 2 wurde während 4 Minuten zur Mischung 1 unter starkem Rühren zudosiert. Das resultierende Rheologiehilfsmittel wurde weitere zehn Minuten gerührt. Es wies ein ausgesprochen ausgeprägtes strukturviskoses Verhalten auf. Es war lagerstabil und hervorragend verarbeitbar, obwohl der Gehalt an Harnstoffderivat (A), bezogen auf das Rheologiehilfsmittel, bei 14,32 Gew.-% lag. Wegen dieses hohen Gehalts mussten nur geringen Mengen an Rheologiehilfsmittel zur Herstellung von ausgeprägt strukturviskosen Beschichtungsstoffen eingesetzt werden.

15

10

5

Beispiele 2

Die Herstellung eines High Solid Klarlacks und einer farbgebenden Mehrschichtlackierung mit einer Klarlackierung

20

Es wurde ein High Solid Klarlack durch Vermischen der folgenden Bestandteile und Homogenisieren der resultierenden Mischung hergestellt:

- 54,5 Gewichtsteile eines üblichen und bekannten Methacrylatcopolymerisats (vgl. die deutsche Patentanmeldung DE 197 25 188 A 1, Seite 7, Zeilen 24 bis 37, »1.2 Acrylatharz B«),
 - 19,1 Gewichtsteile eines handelsüblichen Melamin- Formaldehydharzes (Luwipal ® 018 der Firma BASF Aktiengesellschaft),

30

- 2,0 Gewichtsteile Butyldiglykol,
- 1,0 Gewichtsteile einer handelsüblichen, mit einem Amin blockierten Sulfonsäure (Nacure ® 2500 der Firma King Industries),

35

7,6 Gewichtsteile Methoxypropanol,

PCT/EP2004/052348

- 4,6 Gewichtsteile Ethylethoxypropionat,
- 0,7 Gewichtsteile eines handelsüblichen Lichtschutzmittels (Tinuvin ® 384 der Firma Ciba Specialty Chemicals),

5

- 0,6 Gewichtsteile eines weiteren handelsüblichen Lichtschutzmittels (Tinuvin ® 292 der Firma Ciba Specialty Chemicals),
- 0,3 Gewichtsteile eines handelsüblichen Additivs (Byk ® 390 der Firma Byk Chemie),
 - 0,2 Gewichtsteile eines weiteren handelsüblichen Additivs (Byk ® 325 der Firma Byk Chemie),
- 15 4,8 Gewichtsteile Butylacetat und
 - 4,6 Gewichtsteile des Rheologiehilfsmittels gemäß Beispiel 1.

Der High Solid Klarlack war unter statischen und dynamischen Bedingungen, insbesondere unter dynamischen Bedingungen in den Ringleitungen von Lackieranlagen, völlig stabil. Er wies ein ausgeprägtes strukturviskoses Verhalten auf und war dabei sehr leicht verarbeitbar. Insbesondere konnte er hervorragend durch Spritzapplikation appliziert werden, wobei hohe Schichtdicken erreicht wurden, ohne dass es zu einer Läuferbildung kam.

25

30

20

Für die Herstellung einer farbgebenden Mehrschichtlackierung mit einer Klarlackierung, hergestellt aus dem High Solid Klarlack, wurden übliche und bekannte, mit einer Elektrotauchlackierung beschichtete Stahlprüftafeln verwendet. Die Stahlprüftafeln wurden zunächst mit einem handelsüblichen, wässrigen, schwarzen Füller der Firma BASF Coatings AG und nach dem Ablüften nass-in-nass mit einem handelsüblichen, schwarzen Wasserbasislack der Firma BASF Coatings AG beschichtet. Abschließend wurde nach dem Ablüften der High Solid Klarlack nass-in-nass appliziert, wonach die drei Schichten während 45 Minuten bei 130 °C gemeinsam eingebrannt wurden.

Die resultierende Klarlackierung war brillant, hochglänzend, von einer hohen Abbildungsunterscheidbarkeit (DOI), kratzfest, witterungsbeständig, etch-beständig und von hoher Vergilbungsbeständigkeit und Beständigkeit gegenüber Schwitzwasser.

15

Sie wiesen einen hervorragenden Verlauf auf und war frei von Oberflächenstörungen, wie Stippen, Läufer, Nadelstiche, Orangenhaut, Spannungsrisse (Mudcracking) oder Krater. Insgesamt wies sie einen hervorragen doptischen Gesamteindruck (Appearance) auf.

Patentansprüche

- 1. Flüssige Rheologiehilfsmittel, enthaltend
- 5 (A) mindestens ein Harnstoffderivat, herstellbar, indem man
 - (a1) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer Isocyanatgruppe mit
- 10 (a2) mindestens einem Reaktionspartner, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus primären und sekundären Monoaminen und Polyaminen sowie Wasser, in der Gegenwart
 - (a3) mindestens einer organischen Bismutverbindung als Katalysator umsetzt; und
 - (B) mindestens einen Zusatzstoff.
- Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Bismutverbindung (a3) aus der Gruppe, bestehend aus Bismutsalzen organischer Carbonsäuren und Komplexen des Bismuts mit Chelatbildnern, ausgewählt sind.
- 3. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Carbonsäuren aliphatische Carbonsäuren sind.
 - 4. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die aliphatischen Carbonsäuren Monocarbonsäuren sind.
- 30 5. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Monocarbonsäuren langkettige Alkylgruppe enthalten.
 - 6. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die langkettigen Alkylgruppen 6 bis 16 Kohlenstoffatome enthalten.

25

- 7. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Monocarbonsäuren aus der Gruppe, bestehend aus Octancarbonsäure, 2-Ethylhexancarbonsäure und Neodecancarbonsäure, ausgewählt sind.
- 5 8. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Chelatbildner nichtaromatische Verbindungen sind.
- Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Chelatbildner mindestens zwei zur Koordination an Metallatome oder -ionen
 befähigte funktionelle Gruppen enthalten.
 - 10. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionellen Gruppen Elektronendonatoren sind.
- 15 11. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass zur Koordination an Metallatome oder -ionen befähigte funktionelle Gruppen Carbonylgruppen sind.
- 12. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Chelatbildner 1,3-Diketone sind.
 - 13. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Diketone aus der Gruppe, bestehend aus Acetylaceton, Acetessigsäureethylester, Tetramethylheptandion und Hexafluorpentandion, ausgewählt sind.
 - 14. Rheologiehilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Isocyanatgruppen (NCO) in den Verbindungen (a1) zu Bismut (Bi) in den organischen Bismutverbindungen (a3) 300 : 1 bis 20 :1 beträgt.
 - 15. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis NCO : Bi = 260 : 1 bis 25 : 1.
- 35 16. Rheologiehilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzelchnet, dass sie das Harnstoffderivat (A) in einer Menge von, bezogen auf das Rheologiehilfsmittel, mehr als 10 Gew.-% enthalten.

17. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass sie das Harnstoffderivat (A) in einer Menge von, bezogen auf das Rheologiehilfsmittel, mehr als 10 bis 20 Gew.-% enthalten.

- 18. Rheologiehilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Harnstoffderivat (A) kristallin ist.
- 19. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Harnstoffderivat-Kristalle (A) nadelförmig und zum Teil oder insgesamt helixartig verdrillt sind.
- 20. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Harnstoffderivat-Kristalle (A) eine Teilchengröße von 0,1 bis 6 μm aufweisen.
 - 21. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass 80% der Harnstoffderivat-Kristalle (A) < 2 μm sind.
- Rheologiehilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch 20 22. gekennzeichnet, dass der Zusatzstoff (B) aus der Gruppe, bestehend aus Pigmenten, physikalisch, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren, oligomeren und polymeren Bindemitteln, thermisch oder thermisch und mit aktimischer Strahlung härtbaren Vernetzungsmitteln, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren Reaktiverdünnern, organischen 25 Lösemitteln, Wasser, UV-Absorbern, Lichtschutzmitteln, Radikalfängern, Entlüftungsmitteln, Slipadditiven, Polymerisationsinhibitoren, Entschäumern, Emulgatoren, Netz- und Dipergiermitteln, Haftvermittlern, Verlaufmitteln, filmbildenden Hilfsmitteln, Flammschutzmitteln, Sikkativen, Trockungsmitteln, Korrosionsinhibitoren. und Hautverhinderungsmitteln, Wachsen 30 Mattierungsmitteln; ausgewählt ist.
- Verfahren zur Herstellung von flüssigen Rheologiehilfsmitteln, enthaltend mindestens ein Harnstoffderivat (A) und mindestens einen Zusatzstoff (B),
 gemäß einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass man das Harnstoffderivat (A) durch die Umsetzung mindestens einer Verbindung (a1) mit mindestens einer Isocyanatgruppe mit mindestens einem Reaktionspartner

(a2), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus primären und sekundären Monoaminen und Polyaminen sowie Wasser; in der Gegenwart mindestens einer organischen Bismutverbindung (a3) als Katalysator in mindestens einem flüssigen Zusatzstoff (B) herstellt.

5

Verwendung der flüssigen Rheologiehilfsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 24. bis 22 und der nach dem Verfahren gemäß Anspruch 23 hergestellten flüssigen Rheologiehilfsmittel für die Herstellung von Beschichtungsstoffen, Klebstoffe und Dichtungsmassen.

10

20

Verwendung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die 25. Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen der Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen dienen.

Verwendung nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die 15 26.

Bedarfs dienen.

Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen dem Beschichten, Verkleben und Abdichten von Karosserien von Fortbewegungsmitteln und Teilen hiervon, Bauwerken und Teilen hiervon, Türen, Fenstern, Möbeln, industriellen Kleinteilen, mechanischen, optischen und elektronischen Bauteilen, Coils, Container, Emballagen, Glashohlkörpern und Gegenständen des täglichen